

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A kind of an aliphatic series alpha-dicarbonyl compound, or two sorts or more which are expressed with the corrosion / discoloration inhibitor: (A) following general formula (I) characterized by containing a kind of the compound chosen from following (A) - (C), or mixture, or two sorts or more, (B) A kind of mixture, or two sorts or more which come to add a kind of the amine expressed with the following general formula (III) to a kind of the aliphatic series alpha-dicarbonyl compound expressed with the following general formula (I), or two sorts or more, or two sorts or more, And a kind of mixture, or two sorts or more which come to add a kind of the amine expressed with the following general formula (III) to a kind of the aliphatic series beta-dicarbonyl compound expressed with the (C) following general formula (II), or two sorts or more, or two sorts or more; - General formula (I)

[Formula 1]

[-- here, Ra and Rb are the same -- or -- you may differ -- hydrogen or the alkyl group of C1 - C5, the alkenyl radical of C2 - C5, or the alkynyl group of C2 - C5 -- expressing -- or -- this -- the carbon atom of Ra and Rb may form five membered-rings or six membered-rings unitedly.] The aliphatic series alpha-dicarbonyl compound, - general formula (II) which are come out of and expressed

[Formula 2]

[-- here, Ra expresses hydrogen or the alkyl group of C1 - C4, the alkenyl radical of C2 - C4, a methoxy group, or an ethoxy radical, Rb expresses hydrogen or the alkyl group of C1 - C4, and Rc expresses hydrogen or the alkyl group of C1 - C3. The carbon atom of Rc, or/and Rb and Rc may be combined as this Ra, and five membered-rings or six membered-rings may be formed.] The aliphatic series beta-dicarbonyl compound, - general formula (III) which are come out of and expressed

[Formula 3]

It OH(s). [· here · Ra, Rb, and Rc · respectively · independent · hydrogen and · · NH₂, ·CH₂ CH₂ NH₂, and ·CH₂ CH₂ NHCH₂ CH₂ NH₂, A phenyl group, benzyl, a naphthyl group, and the alkyl group of C1 · C22, The alkenyl radical of C2 · C22 or the alkynyl group of C2 · C22 is expressed. the hydrogen of the end of this alkyl group, an alkenyl radical, or an alkynyl group ·OH or ·NH₂ it permutes · you may have · or · this · it may join together, or may join together through an oxygen atom or a nitrogen atom, and the carbon atom of Ra and Rb may form five membered-rings or six membered-rings.] Amines come out of and expressed.

[Claim 2] The amide of carboxylic acids, phosphonic acid, and those acids, ester or an amine salt, or/and an alkali-metal salt, A nitro compound, dithiocarbamic acid, benzotriazols, and alkylamino triazoles Benzothiazoles, imidazolidinone, pyrazoles, imidazole derivatives, Hydantoins, thiadiazole, anisidines, and benzoxazole Corrosion / discoloration inhibitor according to claim 1 characterized by coming further to add one sort of the compound chosen from saccharides, such as Indore, thiazoline, tetrazoles and starch, sucrose, and a glucoside, or two sorts or more.

[Claim 3] from itself · becoming (the shape of bulk) · the shape of a solution · or corrosion / discoloration inhibitor according to claim 1 or 2 which carries out sinking in, spreading, kneading, etc. to a base material, and it comes to make into the shape of a solid.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to new corrosion / discoloration inhibitor which has remarkable corrosion / discoloration depressor effect to aluminum and/or iron about a rust-proofing technique excluding the nitrite which may generate a harmful nitrosamine on health.

[0002]

[Description of the Prior Art] It was known more in ancient times that beta-diketone has the rust-proofing effectiveness to aluminum. For example, Horiguchi's and others reference (electrochemistry 34,439 (1966)), the reference (electrochemistry 37,123 (1969)) of Mihara, the patent application (JP,56-133471,A) of Nippon Kakoh Seishi K.K., the reference (Corrosion Science, Vol.21, No.06, pp439 (1981)) of S.M.Hassan, etc. have the publication. However, from the place which also produces the corrosive action by acidity, by beta-diketone independent, a limit is in the rust-proofing effectiveness, and practical use did not come to be widely presented with it while beta-diketones generally showed acidity from the tautomerism of keto-enol being in balanced and it had rust prevention.

[0003] On the other hand, about the rust-proofing effectiveness of alpha-diketone to aluminum, it is not found in reference, for example, is Von L.Horner's and others reference (alpha-diketone is not indicated, although the result of having examined 446 kinds of compounds is indicated to Werkstoffe und Korrosion and 29,654 (1978) in order to find out

a compound with the rust-proofing effectiveness over aluminum.).

[0004] As a rust-proofer for iron system materials, what uses a dicyclohexyl ammonium nitrite or a diisopropyl ammonium nitrite as a principal component is used widely. However, they had the trouble that there was little rust-proofing effectiveness over a nonferrous metal, and it did a bad influence depending on the case while they were having possibility that a nitrosamine with carcinogenic would generate pointed out and had a problem on health, since a dicyclohexyl ammonium nitrite, a diisopropyl ammonium nitrite, etc. contained nitrite ion.

[0005] Furthermore, it can see the example currently indicated to a patent that the thing of the rust-proofer for iron system materials other than what is used widely as mentioned above of a certain kind takes effect also to aluminum. If several examples are given, the rust-proofer which becomes JP,50-15753,A from a hexamethylenetetramine and sodium nitrite, for example The rust-proofer which becomes JP,50-15754,A from a hexamethylenetetramine, carboxylic acids, or those salts and fatty acids The rust-proofer which becomes JP,50-19646,A from a hexamethylenetetramine, sodium nitrite, aromatic carboxylic acid, or its salt and fatty acid The rust-proofer which becomes JP,50-85535,A from amines, carboxylic acids, those salts, or ester The rust-proofer which becomes JP,50-91546,A from amines, amino acid, or those salts The rust-proofer which becomes JP,50-92838,A from an amine, the ester of aliphatic carboxylic acid, or its salt The rust-proofer with which the rust-proofer which consists of those salts, such as amines, a dehydroacetic acid, a nicotinic acid, L'vov Laon, and a calciferol, becomes JP,50-96440,A from amines, aldehydes, or alcohols is indicated by JP,50-93241,A, respectively. However, these also had the problem that nitrite ion was included, and there were troubles -- the effectiveness satisfied practically is not acquired.

[0006] Moreover, as a rust-proofer for nonferrous metals, use of benzotriazoles and those derivatives, or imidazole derivatives is fixed to the copper system ingredient, and oximes, tetrazoles, etc. are used mainly for it. Pyrazoles or aminotriazoles are used to zinc. Although it was already known that the benzotriazol for copper system ingredients etc. shows in these the effectiveness of extent of having also received aluminum, the effectiveness was not what are satisfied with practical use of.

[0007] Thus, corrosion / discoloration inhibitor which has remarkable corrosion / discoloration depressor effect to aluminum and/or iron was restricted excluding the nitrite which may generate a harmful nitrosamine on health.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Offer of practical corrosion / discoloration inhibitor in which corrosion / discoloration depressor effect remarkable in the level practically satisfied to aluminum and/or iron, excluding at all the nitrous acid which may generate a harmful nitrosamine on health is shown was called for from such the present condition.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The artificers of this application are related with

corrosion / discoloration inhibitor which demonstrates remarkable effectiveness to aluminum and/or iron in view of the above-mentioned actual condition. The result of having searched wholeheartedly, It finds out that corrosion / discoloration inhibitor containing the mixture which makes it come to be discovered of the multiplication-rust-proofing effectiveness while neutralizing the acidity of a carbonyl compound by making an amine add to an alpha-dicarbonyl compound, alpha-, or beta-dicarbonyl compound is that to which the above-mentioned problem is satisfied. This invention was completed.

[0010] As already stated, it was known that beta-diketones have a certain amount of rust-proofing effectiveness to aluminum more in ancient times. This is considered for interacting with a metal by the chelate effect of two C=O. However, conventionally, the mechanism of action was not examined in detail, but the above chelate effects were considered vaguely. Moreover, although there are many researches about beta-diketones, the report which inquired is not found about alpha-diketone. If an example is shown also in beta-diketones as a result of invention in this application persons' inquiring wholeheartedly Like [the thing of the structure where the angle which two C=O makes like 1 and 3-cyclohexyl dione shown in formula (b) is being fixed widely has the small rust-proofing effectiveness, and / when an example is shown] 2-acetyl cyclopentanone shown in formula (b) It became clear that the rust-proofing effectiveness that what can take a spacial configuration with two C=O near parallel or it is large is shown.

[Formula 4]

[0011] Moreover, in spite of having not examined alpha-diketone conventionally, although the spacial configuration with two C=O always near such parallel or it could be taken therefore, it turned out that the large rust-proofing effectiveness is shown.

[0012] As for the compound which can take such a spacial configuration, not only diketone but the aldehyde which has C=O or lactone, ester, etc. have the rust-proofing effectiveness.

[0013] However, generally such a beta-dicarbonyl compound showed acidity from the tautomerism of keto-enol being in balanced as mentioned above, although it also produced the corrosive action by acidity while it had rust prevention therefore, by research by beta-diketone independent addition, it is judged that a limit is in the rust-proofing effectiveness, and practical use did not come to be presented with it. The artificers of this application on the other hand, by using the mixture which makes it come to add amines to such a dicarbonyl compound While checking neutralizing the acidity of a compound and discovering corrosion / discoloration depressor effect of an amine, and this conjointly excellent effectiveness, about the alpha-dicarbonyl compound which was not examined conventionally Even if it used it independently as addition mixture with an amine as well as a beta-dicarbonyl compound, it came to solve the header and the above-mentioned trouble for excelling in this effectiveness.

[0014] That is, corrosion / discoloration inhibitor characterized by this invention containing

a kind of the compound chosen from following (A) - (C) or mixture or two sorts or more is offered.

[0015] (A) A kind of an aliphatic series alpha-dicarbonyl compound expressed with the following general formula (I) or two sorts or more, [0016] (B) A kind of the mixture which comes to add a kind of the amine expressed with the following general formula (III) to a kind of the aliphatic series alpha-dicarbonyl compound expressed with the following general formula (I), or two sorts or more, or two sorts or more or two sorts or more, [0017] (C) A kind of mixture, or two sorts or more which come to add a kind of the amine expressed with the following general formula (III) to a kind of the aliphatic series beta-dicarbonyl compound expressed with the following general formula (II), or two sorts or more, or two sorts or more.

[0018] - General formula (I)

[Formula 5]

[· here, Ra and Rb are the same · or · you may differ · hydrogen or the alkyl group of C1 - C5, the alkenyl radical of C2 - C5, or the alkynyl group of C2 - C5 · expressing · or · this · the carbon atom of Ra and Rb may form five membered-rings or six membered-rings unitedly.] The aliphatic series alpha-dicarbonyl compound come out of and expressed.

[0019] - General formula (II)

[Formula 6]

[· here, Ra expresses hydrogen or the alkyl group of C1 - C4, the alkenyl radical of C2 - C4, a methoxy group, or an ethoxy radical, Rb expresses hydrogen or the alkyl group of C1 - C4, and Rc expresses hydrogen or the alkyl group of C1 - C3. The carbon atom of Rc, or/and Rb and Rc may be combined as this Ra, and five membered-rings or six membered-rings may be formed.] The aliphatic series beta-dicarbonyl compound come out of and expressed.

[0020] - General formula (III)

[Formula 7]

It OH(s). [· here · Ra, Rb, and Rc · respectively · independent · hydrogen and · · NH₂, ·CH₂ CH₂ NH₂, and ·CH₂ CH₂ NHCH₂ CH₂ NH₂, A phenyl group, benzyl, a naphthyl group, and the alkyl group of C1 - C₂₂, The alkenyl radical of C2 - C₂₂ or the alkynyl group of C2 - C₂₂ is expressed. the hydrogen of the end of this alkyl group, an alkenyl radical, or an alkynyl group ·OH or ·NH₂ it permutes · you may have · or · this · it may join together, or may join together through an oxygen atom or a nitrogen atom, and the carbon atom of Ra and Rb may form five membered-rings or six membered-rings.] Amines come out of and expressed.

[0021]

[Embodiment of the Invention] As a suitable example, a glyoxal, a PIRUBO aldehyde, diacetyl, 2, 3-2,4-pentanedione, 3, 4-hexane dione, 3, 4-heptane dione, 3, 4-octane dione, 4, 5-nonane dione, 4, 5-Deccan dione, 5, 6-undecane dione, 1,2-cyclohexanedione, etc. are mentioned in the alpha-dicarbonyl compound expressed with the general formula (I) used as a component of corrosion / discoloration inhibitor of this invention.

[0022] As a suitable example, in the beta-dicarbonyl compound expressed with the general formula (II) used as a component of corrosion / discoloration inhibitor of this invention An acetylacetone, 2, 4-hexane dione, 2, 4-heptane dione, 2, 4-octane dione, 3, 5-octane dione, 4, 6-Deccan dione, 5, 7-undecane dione, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, The 3-methyl -2, 4-2,4-pentanedione, 2-acetyl cyclopentanone, alpha-acetyl-gamma-butyrolactone, 2-ethyl carbonyl cyclopentanone, alpha-ethyl carbonyl-gamma-butyrolactone, 2-propylcarbonyl cyclopentanone, alpha-propylcarbonyl-gamma-butyrolactone, 2-butyl carbonyl cyclopentanone, alpha-butyl carbonyl-gamma-butyrolactone, 2-acetyl cyclohexanone, alpha-acetyl-delta-PENCHIRO lactone, 2-ethyl carbonyl cyclohexanone, alpha-ethyl carbonyl-gamma-PENCHIRO lactone, 2-propylcarbonyl cyclohexanone, alpha-propylcarbonyl-gamma-PENCHIRO lactone, 2-butyl carbonyl cyclohexanone, alpha-butyl carbonyl-gamma-PENCHIRO lactone, etc. are mentioned.

[0023] furthermore, as a suitable example, in the amines expressed with the general formula (III) used as a component of corrosion / discoloration inhibitor of this invention Monochrome (or JI, Tori) monomethylamine, monochrome (or JI, Tori) ethylamine, Monochrome (or JI, Tori) n-(or i-) propylamine, monochrome (or JI) A Tori n-(or i-, t-) butylamine, a monochrome (or JI) pentylamine (amyl or isoamyl) amine, Monochrome (or JI) hexylamine, monochrome (or JI) cyclohexylamine, A dodecyl amine, a hexadecyl amine, an octadecyl amine, a hydrazine, Ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, Tetraethylenepentamine, monochrome (or JI, Tori) ethanolamine, Monochrome (or JI, Tori) n-(or i-) propanolamine, a diaryl amine, Propargyl amine, 1, and 1-dimethyl propargyl amine, Benzylamine, an aniline, JI (or Tori) phenylamine, 2-naphthylamine, monochrome (or JI) phenylhydrazine, a morpholine, etc. are mentioned.

[0024] although it will not want about the effectiveness of addition of the amine in this invention if I will connect to the specific theory -- an amine -- following reaction-formula: -- [Formula 8]

It acts on diketone so that (e) may be formed, and it is thought that the balance is moved to the right so that the trap of the proton of enol object (d) which shows the acidity of diketone may be carried out so that it may be alike and may be shown more. Although the product of the shape of the shape of a crystal and an oil may be given by both mixing depending on the combination of diketone and an amine, even if it is the matter of the shape of such shape of a crystal, and an oil, from the place which shows volatility, also in such a case, generation of the matter of the shape of the shape of a crystal and an oil is in the

equilibrium state instead of irreversible reaction, and it is thought that it has evaporated as diketone and an amine. Although the reaction between above (d) and (e) is a reaction of equimolar, migration of the above-mentioned balance has not the semantics that the matter in which corrosion / discoloration depressant action is shown is (e) but the meaning [an amine] of addition, with corrosion / discoloration depressant action of itself. Therefore, the mixed ratio of the mixture of this invention is not necessarily limited to equimolar, and can show the effectiveness by the broad mixed ratio. the broad mixing ratio of the alpha- and/or beta-dicarbonyl compound and amines which follow this invention on these specifications in this semantics -- especially the addition mixture in a rate is called "the mixture which comes to add amines to a dicarbonyl compound." therefore, the mixing ratio of the alpha- and/or beta-dicarbonyl compound which constitutes this invention, and amines -- although corrosion / discoloration depressor effect expected with 10-90:90-10 in a rate (by weight) is discovered -- much more -- suitable -- the mixing ratio of 30-70:70-30 -- it is a rate.

[0025] This invention can add and use still better known corrosion / discoloration inhibitor for corrosion / discoloration inhibitor which contains in an alpha- and/or beta-dicarbonyl compound the mixture and/or the alpha-dicarbonyl compound which come to add amines. There are saccharides, such as the amide of carboxylic acids, phosphonic acid, and those acids, ester or an amine salt or/and an alkali-metal salt, a nitro compound, dithiocarbamic acid, benzotriazols, alkylamino triazoles, benzothiazoles, imidazolidinone, pyrazoles, imidazole derivatives, hydantoins, thiadiazole, anisidines, benzooxazoles, Indore, thiazoline, tetrazoles and starch, sucrose, and a glucoside, etc. in well-known these corrosion / discoloration inhibitor. A kind of the well-known compound containing these or/and two sorts or more can be added, and it can be used, being able to give the synergistic effect.

[0026] As an example of those compounds, to the amide of carboxylic acids, phosphonic acid, and those acids, ester or an amine salt or/and an alkali-metal salt, and a compound suitable as a nitro compound A benzoic acid, 2-mercaptobenzoic acid, a 4-n-(or i-, t-) butyl benzoic acid, An isopropyl benzoic acid, 2-chloro benzoic acid, 3-chloro benzoic acid, 4-chloro benzoic acid, 2-aminobenzoic acid, 3-aminobenzoic acid, 4-aminobenzoic acid, 2-methoxy benzoic acid, 4-methoxy benzoic acid, 2, 6-dimethoxy benzoic acid, 3-hydroxybenzoic acid, 4-hydroxybenzoic acid, 2, 6-hydroxybenzoic acid, 3, 4, 5-trihydroxy benzoic acid, 2-nitro benzoic acid, 3-nitro benzoic acid, 4-nitro benzoic acid, 3, 5-dinitro benzoic acid, a 3-methoxy-2-nitro benzoic acid, 1-naphthoic acid, 2-naphthoic acid, a toluic acid, a salicylic acid, cinnamic acid, Butanoic acid, a 1-naphthalene acetic acid, 2-ethyl butanoic acid, cyclohexyl carboxylic acid, A caproic acid, 2-ethyl hexanoic acid, a caprylic acid, oleic acid, A capric acid, a lauric acid, a malonic acid, a succinic acid, a maleic acid, a fumaric acid, Those amides, ester, an amine salt, an alkali-metal salt, etc. are mentioned to a sorbic acid, a glutaric acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a malic acid, ethyl phosphonic acid, butyl phosphonic acid, and a hexyl phosphonic acid list.

[0027] Diethyldithiocarbamate, a dimethyl dithio carbamate, N-methyl dithio carbamate,

an ethylene-bis-dithio carbamate, a dithio carbamate, a dibutyl dithio carbamate, a JIAMIRU dithio carbamate, a dibenzyl dithio carbamate, etc. are mentioned to a compound suitable as dithiocarbamic acid.

[0028] To a compound suitable as benzotriazols Benzotriazol, 1-methyl benzotriazol, 4-methyl benzotriazol, 1-ethylbenzo triazole, 1-hydroxy benzotriazol, 4-carboxy benzotriazol, 1-KURORU benzotriazol, 5-KURORU benzotriazol, N-acetyl-benzotriazol, N-butyryl-benzotriazol, N-pivaloyl-benzotriazol, N-nonanoyl-benzotriazol, N-caproyl-benzotriazol, N-Capri Lil-benzotriazol, N-lauroyl-benzotriazol, N-stearyl-benzotriazol and N-me -- oil-benzotriazol -- Naphth triazole, tolyl triazole, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' 5'-G tert-buthylphenyl) benzotriazol, (**) ethylamino methyl benzotriazol, (**) butylamino methyl benzotriazol, (**) octyl aminomethyl benzotriazol, (**) tridecyl aminomethyl benzotriazol, (**) octadecyl aminomethyl benzotriazol, (**) cyclohexyl aminomethyl benzotriazol, (**) allyl compound aminomethyl benzotriazol, (**) benzyl aminomethyl benzotriazol, (**) octyl aminoethyl benzotriazol, (**) octyl amino DESHIRU benzotriazol, (**) octyl amino benzyl benzotriazol, etc. are mentioned.

[0029] To a compound suitable as alkylamino triazoles 3-amino-1,2,4-triazole, 3-amino-5-methyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-ethyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-propyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-butyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-pentyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-hexyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-heptyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-octyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-nonyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-DESHIRU - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-undecyl - 1, 2, 4-triazole, 3-amino-5-dodecyl - 1, 2, and 4-triazole etc. is mentioned.

[0030] 2-methyl benzothiazole, 2-mercaptobenzothiazole, 2-(4'-morpholino dithio) benzothiazole, N-cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide, N-oxy-diethylene-2-benzothiazolylsulfenamide, N-tert-butyl-2-benzothiazolylsulfenamide, etc. are mentioned to a compound suitable as benzothiazoles.

[0031] To a compound suitable as imidazolidinone An ethylene urea, 4, 5-dihydroxyethylene urea, N, and N'-dimethyl ethylene urea, A - JIETA Norian ethylene urea, and N'N, N'-JIPUROPA Norian ethylene urea, [N, and] - JIETA Norian -4, 5-dihydroxyethylene urea, and N'N, N'-JIPUROPA Norian -4, 5-dihydroxyethylene urea, etc. are mentioned. [the - dimethyl -4, 5-dihydroxyethylene urea, and N'N, N'-diethyl -4, 5-dihydroxyethylene urea, N and] [N, and]

[0032] To a compound suitable as pyrazoles, a 3-methyl-5-hydroxy pyrazole, The 4-amino -3, 5-dimethyl pyrazole, 1-hydroxymethyl -3, 5-dimethyl pyrazole, 3, 5-dihexyl pyrazole, 3, a 5-dipropyl-1-methoxycarbonyl pyrazole, 3, 5-dimethyl pyrazole-1-carboxyamide, 3, 5-JIDESHIRU pyrazole, 3, 5-dihydroxy methyl pyrazole, a 3-methyl-5-pyrazolone, 1, a 3-dimethyl-5-pyrazolone, 3, 5-dimethyl pyrazole, a pyrazole, a 3-phenyl-5-pyrazolone, a 3-methyl-5-phenyl pyrazole, 4-phenyl pyrazole, etc. are mentioned.

[0033] To a compound suitable as imidazole derivatives, 2-phenylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, a 2-phenyl-4-propyl imidazole, A 2-phenyl-5-iodine imidazole,

2-benzyl imidazole, 2-benzyl-4-methyl imidazole, 2-(3-Krol) benzyl imidazole, 2-(3-iodine) benzyl imidazole, 2-naphthyl imidazole, 2-naphthyl-4-methyl imidazole, a 2-naphthyl-4-methyl-5-bromine imidazole, 2-(3 five - jib ROM) naphthyl imidazole, 2-(2, 6-dichloro) naphthyl-4-methyl imidazole, 2-mercapto benzimidazole, 2-mercaptomethyl benzimidazole, 2-amyl imidazole, 2-heptyl imidazole, 2-DESHIRU imidazole, 2-undecylimidazole, 2-dodecyl imidazole, 2-tridecyl imidazole, 2-tetradecyl imidazole, 2-heptadecylimidazole, 2-undecyl-4-methyl imidazole, 2-heptadecyl-4-methyl imidazole, etc. are mentioned.

[0034] To a compound suitable as hydantoins, 3-(gamma-aminopropyl) hydantoin, 3-(gamma-aminopropyl)-5-methyl hydantoin, 3-(gamma-aminopropyl)-5,5-dimethylhydantoin, 1, 3-G (gamma-aminopropyl) hydantoin, 1, 3-G (gamma-aminopropyl)-5-methyl hydantoin, 1, 3-G (gamma-aminopropyl)-5,5-dimethylhydantoin, 1, 3, 7-thoria ZASHIKURO-[4, 3, 0] nona-7-en-2-ON, 9-methyl - 1, 3, 7-thoria ZASHIKURO-[4, 3, 0] nona-7-en-2-ON, 9 and 9'-dimethyl - 1, 3, 7-thoria ZASHIKURO-[4, 3, 0] nona-7-en-2-ON, ON 1-(gamma-aminopropyl)- 1, 3, and 7-thoria ZASHIKURO-[4, 3, 0] nona-7-en-2- 1-(gamma-aminopropyl)-9-methyl - 1, 3, 7-thoria ZASHIKURO-[4, 3, 0] nona-7-en-2-ON, 1-(gamma-aminopropyl)-9, and 9'-G methyl - 1, 3, 7-thoria ZASHIKURO-[4, 3, 0] nona-7-en-2-ON, etc. are mentioned.

[0035] a compound suitable as thiadiazole -- 3, 5-G butyl dithio thiadiazole, 3, 5-t-hexyl dithio thiadiazole, 3, 5-G octyl dithio thiadiazole, 3, 5-G lauryl dithio thiadiazole, 3, 5-G oleyl dithio thiadiazole, and 2-amino - 1, 3, 4-thiadiazole, 2, and 5-dimercapto thiadiazole etc. is mentioned.

[0036] m-anisidine, o-anisidine, p-anisidine, etc. are mentioned to a compound suitable as anisidines.

[0037] 2-benzooxazole thiol etc. is mentioned to a compound suitable as benzooxazoles.

[0038] Diethyldithiocarbamate, a dimethyl dithio carbamate, N-methyl dithio carbamate, an ethylene-bis-dithio carbamate, a dithio carbamate, a dibutyl dithio carbamate, a JIAMIRU dithio carbamate, a dibenzyl dithio carbamate, etc. are mentioned to a compound suitable as dithiocarbamic acid.

[0039] 2-mercapto thiazoline etc. is mentioned to a compound suitable as thiazoline.

[0040] a compound suitable as tetrazoles -- 1-phenyl-5-mercapto tetrazole and bromination -- the 3-(4, 5 dimethyl-2-thiazolyl)-2 and 5-diphenyl 2H-tetrazolium, 5-amino-1H-tetrazole, etc. are mentioned.

[0041] A dextrin, a cellulose, a glucose, a mannose, allose, altrose, growth, a ribose, arabinose, fructose, rhamnose, a galactose, a maltose, a lactose, RAFITOSU, GURUKO cytase, gelatin, maltitol, a sorbitol, the Lacty toll, erythritol, an inulin, glycogen, etc. are mentioned to a compound suitable as saccharides, such as starch, sucrose, and a glucoside, etc.

[0042] Moreover, if other compounds show a suitable example, thiourea, thioacetamide, thiosemicarbazide, a thiophenol, p-thio cresol, a thio benzoin acid, didodecyl TORICHIO

carbonate, the didodecyl decane -1, a 10-dithio rate, etc. will be mentioned.

[0043] The well-known carboxylic acids which illustrated the part to corrosion / discoloration inhibitor obtained from the mixture which comes to add amines to the alpha-dicarbonyl compound, alpha-, and/or beta-dicarbonyl compound which constitutes this invention, and the above Phosphonic acid and those amides, ester or an amine salt, or/and an alkali-metal salt, A nitro compound, dithiocarbamic acid, benzotriazols, and alkylamino triazoles Although the rate of addition, such as benzothiazoles, imidazolidinone, pyrazoles, imidazole derivatives, hydantoins, thiadiazole, anisidines, dithiocarbamic acid, and thiazoline, is suitably selected according to the purpose (by weight) Although the rust-proofing effectiveness good in general at 10-90:90-10 is discovered, it is the compounding ratio of 30-70:70-30 much more suitably.

[0044] Corrosion control / discoloration prevention and the rust-proofing effectiveness are not only shown in aluminum and iron, or those alloy ingredients, but the compound and/or constituent of this invention are not limited to aluminum and iron as a gestalt of the operation, although this effectiveness is shown also in silver, copper, zinc, and those alloy ingredients therefore, and it can apply them to the metals and alloys other than these so that the part may be later mentioned in the example.

[0045] When bulk, a solution, a pellet, etc. can be used also in which gestalt and it considers as a solution, the compound and/or constituent of this invention can be dissolved in the organic solvent of water or oil, alcohols, glycols, and others, or the mixed solvent of water/organic solvent, or can be dissolved with asphalt, a wax, a PETORO lactam, resin, etc., and can be used. Metallic materials, such as aluminum, silver, copper, zinc, and iron, are immersed and used into these solutions, and also, but at least immersion and air-dried processing demonstrate the effectiveness easily. Or further, those solutions can be applied [they can be sunk in and] and kneaded to a base material organic [, such as paper cloth, a nonwoven fabric, plastics, glass, a zeolite, or silica gel] and inorganic, an adsorbent, etc., and can be used for them. Or it is also possible to mix in adhesives, and to apply and use this. That is, it can be used not only for the application which sets corrosion control / discoloration prevention and the rust-proofing effectiveness as the first meaning-purpose but for the application which expects this effectiveness as a secondary purpose, for example like the rust-proofing effectiveness in a processing agent or hydraulic oil, such as the inhibitor effectiveness in finishing agents, such as acid washing, polish, and etching, cutting oil, and a press oil, etc.

[0046] Furthermore, the above-mentioned actuation, i.e., the dissolution, sinking in, spreading, kneading, etc. are performed easily, and a surfactant, lubricant, etc. can be added and used for corrosion / discoloration inhibitor of this invention so that the manifestation of this effectiveness may be closed, if .

[0047]

[Example] An example explains corrosion / discoloration depressor effect of corrosion / discoloration inhibitor of this invention below.

[0048] After having ground one side of the aluminum plate (1050P) of 160x60x1mm of

examples of a comparison with the emery paper of #400, having arranged in the upper part of the 2l. plastic container containing 0.5g corrosion / discoloration inhibitor constituent put into the Petri dish at the 20ml ion-exchange-water list and holding at 30 degrees C after sealing for 20 hours, it held for three days at 30 degrees C, cooling near the sample by iced water, and the volatility rust-proofing trial to aluminum was performed. As a rust-proofer for reference, (1) sodium nitrite + hexamethylenetetramine (2) benzoic acid + dicyclohexylamine was used.

[0049] On the same conditions as the example 1 of example 1 comparison, the volatility rust-proofing trial to aluminum was performed using the compound, the mixture, or the constituent of following the (3) - (40).

[0050] (3) A glyoxal, [0051] (4) A PIRUBO aldehyde, [0052] (5) Diacetyl [0053] (6) The 3-methyl-1,2-cyclopentane dione, [0054] (7) 3,4-hexane dione, [0055] (8) 1,2-cyclohexanedione, [0056] (9) The mixture, [0057] which come to add the Monod i-propanolamine 50 section in the glyoxal 50 section (10) The mixture, [0058] which come to add the hydrazine 10 section in the 3 and 4-hexane dione 90 section (11) The mixture, [0059] which come to add the G i-propanolamine 50 section in the 1,2-cyclohexanedione 50 section (12) The mixture, [0060] which come to add the hydrazine 10 section in the 1,2-cyclohexanedione 90 section (13) The constituent, [0061] which mixed the diethyldithiocarbamate 70 section in the glyoxal 30 section (14) The constituent, [0062] which mixed the 2-phenylimidazole 60 section in the diacetyl 40 section (15) The constituent, [0063] which mixed the sorbitol 10 section in the diacetyl 90 section (16) The constituent, [0064] which mixed the 3-methyl-5-hydroxy pyrazole 40 section in the 3 and 4-hexane dione 60 section (17) The constituent, [0065] which mixed the benzotriazol 40 section in the 1,2-cyclohexanedione 60 section (18) The constituent, [0066] which mixed the 3-amino-1,2,4-triazole 20 section in the 80 sections of the mixture which comes to add the Monod i-propanolamine 40 section in the glyoxal 60 section (19) The constituent, [0067] which mixed the 2-mercaptobenzothiazole 20 section in the 80 sections of the mixture which comes to add the G i-propanolamine 50 section in the 5 and 6-undecane dione 50 section (20) The constituent, [0068] which mixed the ethylene urea 50 section in the 50 sections of the mixture which comes to add the hydrazine 10 section in the 1,2-cyclohexanedione 90 section (21) The constituent, [0069] which mixed the 3-(gamma-aminopropyl) hydantoin 20 section in the 80 sections of the mixture which comes to add the propargyl amine 30 section in the 2 and 3-2,4-pentanedione 70 section (22) The mixture, [0070] which come to add the G n propylamine 50 section in the acetylacetone 50 section (23) The mixture, [0071] which come to add the G n butylamine 50 section in the acetylacetone 50 section (24) The mixture, [0072] which come to add the G i-propanolamine 50 section in the acetylacetone 50 section (25) The mixture, [0073] which come to add the cyclohexylamine 50 section in the acetylacetone 50 section (26) The mixture, [0074] which come to add the triethanolamine 60 section in the acetylacetone 40 section (27) The mixture, [0075] which come to add the G n-hexylamine 60 section in the 2-acetyl cyclopentanone 40 section (28) The mixture, [0076] which come to add the G

i-propanolamine 50 section in the 2-acetyl cyclopentanone 50 section (29) The mixture, [0077] which come to add the G n butylamine 50 section in the 2-acetyl cyclopentanone 50 section (30) The mixture, [0078] which come to add the triethanolamine 50 section in the 2-acetyl cyclohexanone 50 section (31) The mixture, [0079] which come to add the G n butylamine 10 section in the alpha-acetyl-gamma-butyrolactone 90 section (32) The constituent, [0080] which mixed the 3 and 5-G butyl dithio thiadiazole 50 section in the 50 sections of the mixture which comes to add the morpholine 50 section in the acetylacetone 50 section (33) The constituent, [0081] which mixed the o-anisidine 30 section in the 70 sections of the mixture which comes to add the G n butylamine 40 section in the acetylacetone 60 section (34) The constituent, [0082] which mixed the 70 sections of 2-methyl benzothiazole in the 30 sections of the mixture which comes to add the benzylamine 70 section in the acetylacetone 30 section (35) The constituent, [0083] which mixed the 2-benzoxazole thiol 30 section in the 70 sections of the mixture which comes to add the cyclohexylamine 40 section in the 5 and 7-undecane dione 60 section (36) The constituent, [0084] which mixed the dimethyl dithio carbamate 30 section in the 70 sections of the mixture which comes to add the triethanolamine 50 section in the alpha-propylcarbonyl-gamma-PENCHIRO lactone 50 section (37) The constituent, [0085] which mixed the thioacetamide 30 section in the 70 sections of the mixture which comes to add the G i-propanolamine 50 section in the 2-acetyl cyclopentanone 50 section (38) The constituent, [0086] which mixed the sodium benzoate 80 section in the 20 sections of the mixture which comes to add the dodecyl amine 50 section in the 2-butyl carbonyl cyclohexanone 50 section (39) The constituent, [0087] which mixed the 2-mercapto thiazoline 20 section in the 80 sections of the mixture which comes to add the diethylenetriamine 30 section in the 2-acetyl cyclohexanone 70 section (40) The constituent, [0088] which mixed the 1-phenyl-5-mercapto tetrazole 30 section in the 70 sections of the mixture which comes to add the G n butylamine 50 section in the alpha-acetyl-gamma-butyrolactone 50 section The result of the example 1 of a comparison and an example 1 was compared, and it was shown in Table 1. Compared with the compound, the mixture, or the constituent of the example of a comparison, the compound, the mixture, or the constituent of an example showed good anticorrosion nature. [0089] It is 0.5wt(s)% corrosion / discoloration inhibitor, Cl⁻, and HCO₃⁻, SO₄²⁻ to the carboy of 2225ml of examples of a comparison. - 200g of water solutions which contain 100 ppm of ion each was put in, what ground the 50x30x2.0mm aluminum plate (2024P) completely with #400 emery paper was made all immersed into a solution, was hung, and it covered. It held for one week at 50 degrees C, and all the immersion corrosion inhibition tests to aluminum were performed. As a corrosion / discoloration inhibitor, (1) of a publication and (2) were used for said example 1 of a comparison. [0090] On the same conditions as the example 2 of example 2 comparison, all the immersion corrosion inhibition tests to aluminum were carried out to the above-mentioned example 1 among the compound of a publication, mixture, or a constituent using (5), (6), (8), (11), (15), and (31).

[0091] The result of the example 2 of a comparison and an example 2 was compared, and it was shown in Table 2. Compared with the compound, the mixture, or the constituent of the example of a comparison, the compound, the mixture, or the constituent of an example showed good anticorrosion nature.

[0092] According to example of comparison 3 JIS-Z1519, the volatility rust-proofing trial of as opposed to steel for the amount of corrosion / discoloration inhibitor was performed as 0.05g and 0.1g of the amount of double as specification. As a corrosion / discoloration inhibitor, (1) of a publication and (2) were used for said example 1 of a comparison.

[0093] On the same conditions as the example 3 of example 3 comparison, the volatility rust-proofing trial to steel was carried out to the above-mentioned example 1 using the compound, the mixture, or the constituent of (3) - (40) of a publication.

[0094] The result of the example 3 of a comparison and an example 3 was compared, and it was written together and shown in the table 1 having shown the result of the example 1 of a comparison, and an example 1. Compared with the compound, the mixture, or the constituent of the example of a comparison, the compound, the mixture, or the constituent of an example showed good or equivalent anticorrosion nature.

[0095] As an example of comparison 4 corrosion / discoloration inhibitor constituent, (1) of a publication and (2) were used for said example 1 of a comparison. In 5wt(s)% corrosion / discoloration inhibitor constituent water solution, the sample which was immersed for 1 minute, and rinsed and dried the 25x25mm argentic plate ground with #400 emery paper was hung at the desiccator of a hydrogen-sulfide ambient atmosphere based on JEIDA-41, it held at the room temperature for 4 hours, and the immersion rust-proofing trial to silver was performed.

[0096] On the same conditions as the example 4 of example 4 comparison, the immersion rust-proofing trial to silver was performed among the compound of the example 1 above-mentioned publication, mixture, or a constituent using (8), (21), (29), and (34).

[0097] The result of the example 4 of a comparison and an example 4 was compared, and it was shown in Table 3. Compared with the compound, the mixture, or the constituent of the example of a comparison, the compound, the mixture, or the constituent of an example showed good anticorrosion nature.

[0098] The invention in this application article showed good corrosion / discoloration depressor effect also to steel or silver while showing good corrosion / discoloration depressor effect to aluminum to the conventional corrosion / discoloration inhibitor, so that it might see at the result of Tables 1-3.

[0099]

[Table 1]

[0100]

[Table 2]

[0101]

[Table 3]

[0102]

[Effect of the Invention] According to this invention, to an alpha-dicarbonyl compound and/or alpha-, or beta-dicarbonyl compound While neutralizing the acidity of a carbonyl compound, in order to make multiplication-corrosion / discoloration depressor effect discover, while effectiveness remarkable in the level practically satisfied to aluminum by using the mixture which comes to add an amine is shown It became possible to offer practical corrosion / discoloration inhibitor which does not contain at all the nitrous acid which has corrosion / discoloration depressor effect are satisfied also with an iron system ingredient of depressor effect, and may generate a harmful nitrosamine on health.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324982

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 2 3 F 11/00		C 2 3 F 11/00	C
C 0 9 K 15/16		C 0 9 K 15/16	
15/20		15/20	
C 2 3 F 11/12		C 2 3 F 11/12	
11/14	1 0 1	11/14	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-149875

(22) 出願日 平成9年(1997)5月26日

(71) 出願人 593002540

株式会社大和化成研究所
兵庫県明石市二見町南二見21-8

(72) 発明者 正木 征史

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社
大和化成研究所内

(72) 発明者 武内 孝夫

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社
大和化成研究所内

(72) 発明者 中村 義尊

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社
大和化成研究所内

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 腐食・変色抑制剤

(57) 【要約】

【課題】 特にアルミニウム及び／又は鉄に対して顕著な腐食・変色抑制効果がある腐食・変色抑制剤を提供する。

【解決手段】 この腐食・変色抑制剤は、脂肪族 α -ジカルボニル化合物の一種又は二種以上、脂肪族 α -ジカルボニル化合物の一種又は二種以上にアミンの一種又は二種以上を添加した混合物の一種又は二種以上、及び脂肪族 β -ジカルボニル化合物の一種又は二種以上にアミンの一種又は二種以上を添加してなる混合物の一種又は二種以上を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

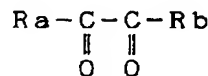
【請求項 1】 下記 (A) ～ (C) から選ばれた化合物又は混合物の一種又は二種以上を含有することを特徴とする腐食・変色抑制剤：

(A) 下記一般式 (I) で表される脂肪族 α -ジカルボニル化合物の一種又は二種以上、(B) 下記一般式

(I) で表される脂肪族 α -ジカルボニル化合物の一種又は二種以上に下記一般式 (III) で表されるアミンの一種又は二種以上を添加してなる混合物の一種又は二種以上、及び (C) 下記一般式 (II) で表される脂肪族 β -ジカルボニル化合物の一種又は二種以上に下記一般式 (III) で表されるアミンの一種又は二種以上を添加してなる混合物の一種又は二種以上；

・一般式 (I)

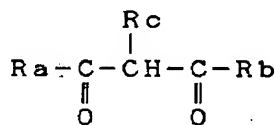
【化 1】



【ここで、Ra 及び Rb は、同一又は異なってもよく、水素又は C₁ ～ C₅ のアルキル基、C₂ ～ C₅ のアルケニル基又は C₂ ～ C₅ のアルキニル基を表し、或いは該 Ra と Rb の炭素原子は結合して 5 員環又は 6 員環を形成してよい。】で表される脂肪族 α -ジカルボニル化合物、

・一般式 (II)

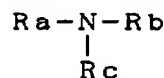
【化 2】



【ここで、Ra は水素又は C₁ ～ C₄ のアルキル基、C₂ ～ C₄ のアルケニル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、Rb は、水素又は C₁ ～ C₄ のアルキル基を表し、Rc は水素又は C₁ ～ C₃ のアルキル基を表す。該 Ra と Rc 又は／及び Rb と Rc の炭素原子は結合して 5 員環又は 6 員環を形成してよい。】で表される脂肪族 β -ジカルボニル化合物、

・一般式 (III)

【化 3】



【ここで、Ra、Rb 及び Rc は、それぞれ独立に、水素、-OH、-NH₂、-CH₂CH₂NH₂、-CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、C₁ ～ C₂₂ のアルキル基、C₂ ～ C₂₂ のアルケニル基又は C₂ ～ C₂₂ のアルキニル基を表し、該アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基の末端の水素は -OH 又は -NH₂ で置換されてよく、または、該 Ra と Rb の炭素原子は結合して、又は酸素原子

又は窒素原子を介して結合して 5 員環又は 6 員環を形成してよい。】で表されるアミン類。

【請求項 2】 カルボン酸類、ホスホン酸類及びそれらの酸類のアミド、エステル或いはアミン塩又は／及びアルカリ金属塩、ニトロ化合物、ジチオカルバミン酸類、ベンゾトリアゾール類、アルキルアミノトリアゾール類、ベンゾチアゾール類、イミダゾリジノン類、ピラゾール類、イミダゾール類、ヒダントイン類、チアジアゾール類、アニシジン類、ベンズオキサゾール類、インドール類、チアゾリン類、テトラゾール類及び澱粉、蔗糖、グルコシド等の糖類から選ばれた化合物の 1 種又は 2 種以上を、さらに添加してなることを特徴とする請求項 1 記載の腐食・変色抑制剤。

【請求項 3】 それ自体からなる（バルク状）か、溶液状か又は支持体に含浸、塗布、混練等して固形状になる請求項 1 又は 2 に記載の腐食・変色抑制剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は防錆技術に関し、健康上有害なニトロソアミンを生成する可能性のある亜硝酸塩を含まず、アルミニウム及び／又は鉄に対して顕著な腐食・変色抑制効果がある新規な腐食・変色抑制剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 β -ジケトンがアルミニウムに対して防錆効果を有することは古くより知られていた。例えば、堀口らの文献（電気化学 34、439（1966））、三原の文献（電気化学 37、123（1969））、日本加工製紙株式会社の特許出願（特開昭 56-133471）、S. M. Hassan の文献（Corrosion Science, Vol. 21, No. 06, pp 439（1981））などにその記載がある。しかしながら、 β -ジケトン類はケト-エノールの互変異性が平衡にあることから一般に酸性を示し、防錆作用があるとともに酸性による腐食作用も生じるところから、 β -ジケトン単独ではその防錆効果に限度があり、広く実用に供されるには至らなかった。

【0003】一方、アルミニウムに対する α -ジケトンの防錆効果については文献に見当たらず、例えば、Von L. Horner らの文献（Werkstoffe und Korrosion, 29, 654（1978））には、アルミニウムに対する防錆効果のある化合物を見い出すために 446 種類の化合物を検討した結果を記載しているが、 α -ジケトンは記載されていない。

【0004】鉄系素材用の防錆剤としては、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト或いはジイソプロピルアンモニウムナイトライトを主成分とするものが広く使用されている。しかし、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト等は亜硝酸イオンを含むため、発癌性のあるニトロソ

アミンが生成する可能性を指摘されており、健康上の問題があるとともに、非鉄金属に対する防錆効果が少なく、また、場合によっては悪影響を及ぼすという問題点があった。

【0005】さらに、上記のように広く使用されているもの以外の鉄系素材用の防錆剤のある種のもので、アルミニウムに対しても効果を示すことが開示されている例の特許に見ることができる。数例を挙げれば、例えば、特開昭50-15753にはヘキサメチレンテトラミンと亜硝酸ソーダからなる防錆剤が、特開昭50-15754にはヘキサメチレンテトラミンとカルボン酸類或いはそれらの塩と脂肪酸からなる防錆剤が、特開昭50-19646にはヘキサメチレンテトラミンと亜硝酸ソーダと芳香族カルボン酸又はその塩と脂肪酸からなる防錆剤が、特開昭50-85535にはアミン類とカルボン酸類もしくはそれらの塩又はエステルからなる防錆剤が、特開昭50-91546にはアミン類とアミノ酸類又はそれらの塩からなる防錆剤が、特開昭50-92838にはアミンと脂肪族カルボン酸のエステル又はその塩からなる防錆剤が、特開昭50-93241にはアミン類とデヒドロ酢酸、ニコチン酸、リボフラン、カルシフェロール等又はそれらの塩からなる防錆剤が、特開昭50-96440にはアミン類とアルデヒド類或いはアルコール類等からなる防錆剤等がそれぞれ開示されている。しかしながら、これらも亜硝酸イオンを含むという問題があったり、実用上満足される効果が得られないなどの問題点があった。

【0006】また、非鉄金属用の防錆剤として、主として銅系材料には、ベンゾトリアゾール類及びそれらの誘導体或いはイミダゾール類の使用が定着しており、オキシム類やテトラゾール類なども使用されている。亜鉛に対してはピラゾール類或いはアミノトリアゾール類等が使用されている。これらの中で、銅系材料用のベンゾトリアゾールなどが、アルミニウムに対してもある程度の効果を示すことはすでに知られているが、その効果は実用に満足するものではなかった。

【0007】このように、健康上有害なニトロソアミンを生成する可能性のある亜硝酸塩を含まず、アルミニウム及び／又は鉄に対して顕著な腐食・変色抑制効果がある腐食・変色抑制剤は限られていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような現状に対して、健康上有害なニトロソアミンを生成する可能性のある亜硝酸を全く含まず、アルミニウム及び／又は鉄に対して実用上満足されるレベルに顕著な腐食・変色抑制効果を示す実用的な腐食・変色抑制剤の提供が求められていた。

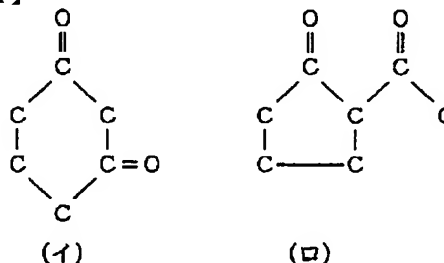
【0009】

【課題を解決するための手段】本願の発明者らは、上記実情に鑑み、アルミニウム及び／又は鉄に対して顕著な

効果を発揮する腐食・変色抑制剤に関し、鋭意検索を行った結果、 α -ジカルボニル化合物或いは α -又は β -ジカルボニル化合物にアミンを付加させることによりカルボニル化合物の酸性を中和するとともに相乗的防錆効果を発現させてなる混合物を含む腐食・変色抑制剤が上記問題を満足させるものであることを見出し、本発明を完成した。

【0010】既に述べた如く、古くより β -ジケトン類がアルミニウムに対してある程度の防錆効果を有することは知られていた。これは2つのC=Oのキレート作用によって金属と相互作用するためと考えられている。しかし、従来その作用機構は詳しく検討されておらず、漠然と上述のようなキレート作用が考えられていたに過ぎない。また、 β -ジケトン類について多くの研究があるにもかかわらず、 α -ジケトンについては検討した報告が見当たらない。本願発明者らが鋭意研究した結果、 β -ジケトン類の中でも、一例を示すと、式(イ)に示される1, 3-シクロヘキシルジオンのように2つのC=Oのなす角が広く固定されているような構造のものは防錆効果が小さく、一例を示すと、式(ロ)に示される2-アセチルシクロペンタノンのように、2つのC=Oが平行若しくはそれに近い立体構造を取り得るものが大きい防錆効果を示すことが明らかになった。

【化4】



【0011】また、 α -ジケトンは、従来検討されてこなかったにもかかわらず、常に2つのC=Oがこのような平行もしくはそれに近い立体構造を取り得るが故に大きい防錆効果を示すことがわかった。

【0012】このような立体構造を取り得る化合物は、ジケトンばかりでなく、C=Oを有するアルデヒド或いはラクトン、エステルなども防錆効果を有するのである。

【0013】しかしながら、このような β -ジカルボニル化合物は、前述のように、ケト-エノールの互変異性が平衡にあることから一般に酸性を示し、防錆作用があると同時に酸性による腐食作用も生じるが故に、 β -ジケトン単独添加での研究では、その防錆効果に限度があると判断され、実用に供されるには至らなかったのである。これに対して、本願の発明者らは、このようなジカルボニル化合物にアミン類を付加させてなる混合物を利用することによって、化合物の酸性を中和し、アミンの腐食・変色抑制効果と相俟って優れた該効果を発現する

ことを確認するとともに、従来検討されてこなかった α -ジカルボニル化合物については、 β -ジカルボニル化合物と同様にアミンとの付加混合物としても、また単独で使用しても該効果に優れていることを見出し、上記問題を解決するに至ったのである。

【0014】即ち、本発明は、下記(A)～(C)から選ばれた化合物又は混合物の一種又は二種以上を含有することを特徴とする腐食・変色抑制剤を提供するものである。

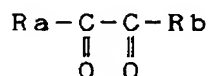
【0015】(A) 下記一般式(I)で表される脂肪族 α -ジカルボニル化合物の一種又は二種以上、

【0016】(B) 下記一般式(I)で表される脂肪族 α -ジカルボニル化合物の一種又は二種以上に下記一般式(III)で表されるアミンの一種又は二種以上を添加してなる混合物の一種又は二種以上、

【0017】(C) 下記一般式(II)で表される脂肪族 β -ジカルボニル化合物の一種又は二種以上に下記一般式(III)で表されるアミンの一種又は二種以上を添加してなる混合物の一種又は二種以上。

【0018】・一般式(I)

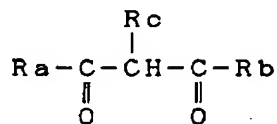
【化5】



【ここで、Ra及びRbは、同一又は異なってもよく、水素又はC₁～C₅のアルキル基、C₂～C₅のアルケニル基又はC₂～C₅のアルキニル基を表し、或いは該RaとRbの炭素原子は結合して5員環又は6員環を形成してよい。】で表される脂肪族 α -ジカルボニル化合物。

【0019】・一般式(II)

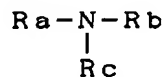
【化6】



【ここで、Raは水素又はC₁～C₄のアルキル基、C₂～C₄のアルケニル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、Rbは水素又はC₁～C₄のアルキル基を表し、Rcは水素又はC₁～C₃のアルキル基を表す。該RaとRc又は/及びRbとRcの炭素原子は結合して5員環又は6員環を形成してよい。】で表される脂肪族 β -ジカルボニル化合物。

【0020】・一般式(III)

【化7】



【ここで、Ra、Rb及びRcは、それぞれ独立に、水素、-OH、-NH₂、-CH₂CH₂NH₂、-CH

2CH₂NHCH₂CH₂NH₂、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、C₁～C₂₂のアルキル基、C₂～C₂₂のアルケニル基又はC₂～C₂₂のアルキニル基を表し、該アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基の末端の水素は-OH又は-NH₂で置換されてよく、或いは、該RaとRbの炭素原子は結合して、又は酸素原子又は窒素原子を介して結合して5員環又は6員環を形成してよい。】で表されるアミン類。

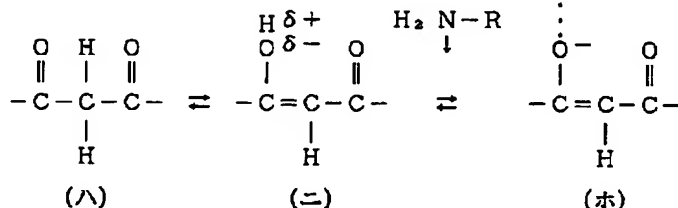
【0021】

【発明の実施の形態】本発明の腐食・変色抑制剤の成分として用いる一般式(I)で表される α -ジカルボニル化合物の中で好適な例としては、グリオキサール、ピルボアルデヒド、ジアセチル、2,3-ペンタンジオン、3,4-ヘキサンジオン、3,4-ヘプタンジオン、3,4-オクタンジオン、4,5-ノナンジオン、4,5-デカンジオン、5,6-ウンデカンジオン、1,2-シクロヘキサンジオン等が挙げられる。

【0022】本発明の腐食・変色抑制剤の成分として用いる一般式(II)で表される β -ジカルボニル化合物の中で好適な例としては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、4,6-デカンジオン、5,7-ウンデカンジオン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、2-アセチルシクロペンタノン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、2-エチルカルボニルシクロペンタノン、 α -エチルカルボニル- γ -ブチロラクトン、2-プロピルカルボニルシクロペンタノン、 α -プロピルカルボニル- γ -ブチロラクトン、2-ブチルカルボニルシクロペンタノン、 α -ブチルカルボニル- γ -ブチロラクトン、2-アセチルシクロヘキサノン、 α -アセチル- δ -ペンチロラクトン、2-エチルカルボニルシクロヘキサノン、 α -エチルカルボニル- γ -ペンチロラクトン、2-プロピルカルボニルシクロヘキサノン、 α -プロピルカルボニル- γ -ペンチロラクトン、2-ブチルカルボニルシクロヘキサノン、 α -ブチルカルボニル- γ -ペンチロラクトン等が挙げられる。

【0023】さらに、本発明の腐食・変色抑制剤の成分として用いる一般式(III)で表されるアミン類の中で好適な例としては、モノ(又はジ、トリ)メチルアミン、モノ(又はジ、トリ)エチルアミン、モノ(又はジ、トリ)n-(又はi-)プロピルアミン、モノ(又はジ、トリ)n-(又はi-,t-)ブチルアミン、モノ(又はジ)ペンチルアミン(アミル又はイソアミル)アミン、モノ(又はジ)ヘキシルアミン、モノ(又はジ)シクロヘキシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ヒドラジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、モノ(又はジ、ト

リ) エタノールアミン、モノ (又はジ、トリ) n- (又は i-) プロパノールアミン、ジアリルアミン、プロパルギルアミン、1, 1-ジメチルプロパルギルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ジ (又はトリ) フェニルアミン、2-ナフチルアミン、モノ (又はジ) フェニルヒ



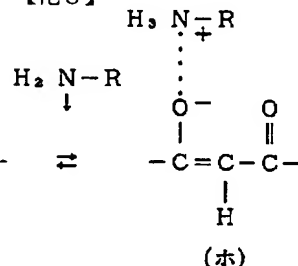
により示されるように、(ホ)を形成するようにジケトンに作用し、ジケトンの酸性を示すエノール体(ニ)のプロトンをトラップするように平衡を右に移動させているものと考えられる。ジケトンとアミンの組合せによっては、両者の混合によって結晶状或いは油状の生成物を与える場合もあるが、このような結晶状或いは油状の物質であっても気化性を示すところから、このような場合も結晶状或いは油状の物質の生成は不可逆反応ではなく、平衡状態にあり、ジケトン及びアミンとして気化していると考えられる。上記の(ニ)と(ホ)との間の反応は等モルの反応であるが、腐蝕・変色抑制作用を示す物質が(ホ)であるという意味ではなく、アミンの添加の意味はそれ自身の腐蝕・変色抑制作用と共に上記の平衡の移動にある。従って、本発明の混合物の混合比率は、必ずしも等モルに限定されるものではなく、幅広い混合比率でその効果を示すことができる。この意味において、本明細書では、本発明に従う α -及び/又は β -ジカルボニル化合物とアミン類との幅広い混合比率での付加混合物を特に「ジカルボニル化合物にアミン類を添加してなる混合物」と称する。従って、本発明を構成する α -及び/又は β -ジカルボニル化合物とアミン類との混合比率(重量で)は10~90:90~10で所期の腐蝕・変色抑制効果が発現されるが、一層好適には30~70:70~30の混合比率である。

【0025】本発明は、 α -及び/又は β -ジカルボニル化合物にアミン類を添加してなる混合物及び/又は α -ジカルボニル化合物を含む腐蝕・変色抑制剤に、さらに公知の腐蝕・変色抑制剤を添加して使用することができる。それら公知の腐蝕・変色抑制剤には、カルボン酸類、ホスホン酸類及びそれらの酸類のアミド、エステル或いはアミン塩又は/及びアルカリ金属塩、ニトロ化合物、ジチオカルバミン酸類、ベンゾトリアゾール類、アルキルアミノトリアゾール類、ベンゾチアゾール類、イミダゾリジノン類、ピラゾール類、イミダゾール類、ヒダントイン類、チアジアゾール類、アニシジン類、ベンゾオキサゾール類、インドール類、チアゾリン類、テトラゾール類及び澱粉、蔗糖、グルコシド等の糖類等があ

ドラジン、モルホリン等が挙げられる。

【0024】本発明におけるアミンの添加の効果については、特定の理論と結びつけようと欲しないが、アミンは、下記の反応式：

【化8】



る。これらを含む公知の化合物の一種又は/及び二種以上を添加して相乗効果を付与して使用することができる。

【0026】それらの化合物の例として、カルボン酸類、ホスホン酸類及びそれらの酸類のアミド、エステル或いはアミン塩又は/及びアルカリ金属塩、ニトロ化合物として好適な化合物には、安息香酸、2-メルカプト安息香酸、4-n- (又は i-, t-) プチル安息香酸、イソプロピル安息香酸、2-クロロ安息香酸、3-クロロ安息香酸、4-クロロ安息香酸、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、2-メトキシ安息香酸、4-メトキシ安息香酸、2, 6-ジメトキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ヒドロキシ安息香酸、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸、2-ニトロ安息香酸、3-ニトロ安息香酸、4-ニトロ安息香酸、3, 5-ジニトロ安息香酸、3-メトキシ-2-ニトロ安息香酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、トルイル酸、サリチル酸、桂皮酸、酪酸、1-ナフタレン酢酸、2-エチル酪酸、シクロヘキシルカルボキシル酸、カプロン酸、2-エチルヘキサノイン酸、カプリル酸、オレイン酸、カプリン酸、ラウリン酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、ソルビン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、リンゴ酸、エチルホスホン酸、プチルホスホン酸、ヘキシルホスホン酸並びにそれらのアミド、エステル、アミン塩又は/及びアルカリ金属塩等が挙げられる。

【0027】ジチオカルバミン酸類として好適な化合物には、ジエチルジチオカルバメイト、ジメチルジチオカルバメイト、N-メチルジチオカルバメイト、エチレンビスジチオカルバメイト、ジチオカルバメイト、ジプチルジチオカルバメイト、ジアミルジチオカルバメイト、ジベンジルジチオカルバメイト等が挙げられる。

【0028】ベンゾトリアゾール類として好適な化合物には、ベンゾトリアゾール、1-メチルベンゾトリアゾール、4-メチルベンゾトリアゾール、1-エチルベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、

4-カルボキシベンゾトリアゾール、1-クロルベンゾトリアゾール、5-クロルベンゾトリアゾール、N-アセチルベンゾトリアゾール、N-ブチルベンゾトリアゾール、N-ピバロイルベンゾトリアゾール、N-ノナノイルベンゾトリアゾール、N-カプロイルベンゾトリアゾール、N-カプリルベンゾトリアゾール、N-ラウロイルベンゾトリアゾール、N-ステアリルベンゾトリアゾール、N-オレオイルベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、トリルトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3, 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、(ジ)エチルアミノメチルベンゾトリアゾール、(ジ)ブチルアミノメチルベンゾトリアゾール、(ジ)オクチルアミノメチルベンゾトリアゾール、(ジ)トリデシルアミノメチルベンゾトリアゾール、(ジ)オクタデシルアミノメチルベンゾトリアゾール、(ジ)シクロヘキシルアミノメチルベンゾトリアゾール、(ジ)アリルアミノメチルベンゾトリアゾール、(ジ)ベンジルアミノメチルベンゾトリアゾール、(ジ)オクチルアミノエチルベンゾトリアゾール、(ジ)オクチルアミノデシルベンゾトリアゾール、(ジ)オクチルアミノベンジルベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0029】アルキルアミノトリアゾール類として好適な化合物には、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-エチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-プロピル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ブチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ペンチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ヘキシル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ヘプチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-オクチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ノニル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-デシル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ウンデシル-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ドデシル-1, 2, 4-トリアゾール等が挙げられる。

【0030】ベンゾチアゾール類として好適な化合物には、2-メチルベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。

【0031】イミダゾリジノン類として好適な化合物には、エチレン尿素、4, 5-ジヒドロキシエチレン尿素、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジエタノールエチレン尿素、N, N'-ジプロパノールエチ

レン尿素、N, N'-ジメチル-4, 5-ジヒドロキシエチレン尿素、N, N'-ジエチル-4, 5-ジヒドロキシエチレン尿素、N, N'-ジエタノール-4, 5-ジヒドロキシエチレン尿素、N, N'-ジプロパノール-4, 5-ジヒドロキシエチレン尿素等が挙げられる。

【0032】ピラゾール類として好適な化合物には、3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール、4-アミノ-3, 5-ジメチルピラゾール、1-ヒドロキシメチル-3, 5-ジメチルピラゾール、3, 5-ジヘキシルピラゾール、3, 5-ジプロピル-1-メトキシカルボニルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール-1-カルボキシアミド、3, 5-ジデシルピラゾール、3, 5-ジヒドロキシメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラゾロン、1, 3-ジメチル-5-ピラゾロン、3, 5-ジメチルピラゾール、ピラゾール、3-フェニル-5-ピラゾロン、3-メチル-5-フェニルピラゾール、4-フェニルピラゾール等が挙げられる。

【0033】イミダゾール類として好適な化合物には、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-プロピルイミダゾール、2-フェニル-5-ヨードイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、2-ベンジル-4-メチルイミダゾール、2-(3-クロル)ベンジルイミダゾール、2-(3-ヨード)ベンジルイミダゾール、2-ナフチルイミダゾール、2-ナフチル-4-メチルイミダゾール、2-ナフチル-4-メチル-5-プロムイミダゾール、2-(3, 5-ジプロム)ナフチルイミダゾール、2-(2, 6-ジクロル)ナフチル-4-メチルイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-アミルイミダゾール、2-ヘプチルイミダゾール、2-デシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-トリデシルイミダゾール、2-テトラデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-ウンデシル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

【0034】ヒダントイン類として好適な化合物には、3-(γ-アミノプロピル)ヒダントイン、3-(γ-アミノプロピル)-5-メチルヒダントイン、3-(γ-アミノプロピル)-5, 5-ジメチルヒダントイン、1, 3-ジ-(γ-アミノプロピル)ヒダントイン、1, 3-ジ-(γ-アミノプロピル)-5-メチルヒダントイン、1, 3-ジ-(γ-アミノプロピル)-5, 5-ジメチルヒダントイン、1, 3, 7-トリアザシクロ-[4, 3, 0]ノナ-7-エン-2-オン、9-メチル-1, 3, 7-トリアザシクロ-[4, 3, 0]ノナ-7-エン-2-オン、9, 9'-ジメチル-1, 3, 7-トリアザシクロ-[4, 3, 0]ノナ-7-エン-2-オン、1-(γ-アミノプロピル)-1, 3, 7-トリアザシクロ-[4, 3, 0]ノナ-7-エン-

10

20

30

40

50

2-オン、1-(γ -アミノプロピル)-9-メチル-1, 3, 7-トリアザシクロ-[4, 3, 0]ノナ-7-エン-2-オン、1-(γ -アミノプロピル)-9, 9'-ジメチル-1, 3, 7-トリアザシクロ-[4, 3, 0]ノナ-7-エン-2-オン等が挙げられる。

【0035】チアジアゾール類として好適な化合物には、3, 5-ジブチルジチオ・チアジアゾール、3, 5-t-ヘキシルジチオ・チアジアゾール、3, 5-ジ-
10 オクチルジチオ・チアジアゾール、3, 5-ジラウリルジチオ・チアジアゾール、3, 5-ジオレイルジチオ・チアジアゾール、2-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプトチアジアゾール等が挙げられる。

【0036】アニシジン類として好適な化合物には、m-アニシジン、o-アニシジン、p-アニシジン等が挙げられる。

【0037】ベンゾオキサゾール類として好適な化合物には、2-ベンゾオキサゾールチオール等が挙げられる。

【0038】ジチオカルバミン酸類として好適な化合物には、ジエチルジチオカルバメイト、ジメチルジチオカルバメイト、N-メチルジチオカルバメイト、エチレン-
ビスジチオカルバメイト、ジチオカルバメイト、ジブチルジチオカルバメイト、ジアミルジチオカルバメイト、ジベンジルジチオカルバメイト等が挙げられる。

【0039】チアゾリン類として好適な化合物には、2-メルカプトチアゾリン等が挙げられる。

【0040】テトラゾール類として好適な化合物には、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、臭化3-(
4, 5ジメチル-2-チアゾリル)-2, 5-ジフェニル2H-テトラゾリウム、5-アミノ-1H-テトラゾール等が挙げられる。

【0041】澱粉、蔗糖、グルコシド等の糖類等として好適な化合物には、デキストリン、セルロース、グルコース、マンノース、アロース、アルトロース、グロース、
リボース、アラビノース、フラクトース、ラムノース、ガラクトース、マルトース、ラクトース、ラフィトース、グルコシターゼ、ゼラチン、マルチトール、ソルビトール、ラクチトール、エリスリトール、イヌリン、
グリコーゲン等が挙げられる。

【0042】また、その他の化合物で好適な例を示せば、チオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジド、チオフェノール、p-チオクレゾール、チオベンゾ
イン酸、ジドデシルトリチオカーボネート、ジドデシルデカン-1, 10-ジチオレート等が挙げられる。

【0043】本発明を構成する α -ジカルボニル化合物及び／又は α -及び／又は β -ジカルボニル化合物にアミン類を付加してなる混合物から得られた腐食・変色抑制剤と上記にその一部を例示した公知のカルボン酸類、

ホスホン酸類及びそれらのアミド、エステル或いはアミン塩又は／及びアルカリ金属塩、ニトロ化合物、ジチオカルバミン酸類、ベンゾトリアゾール類、アルキルアミノトリアゾール類、ベンゾチアジアゾール類、イミダゾリジノン類、ピラゾール類、イミダゾール類、ヒダントイン類、チアジアゾール類、アニシジン類、ジチオカルバミン酸類、チアゾリン類等の添加の割合（重量で）は、目的に応じて適宜選定されるが、概ね10～90：90～10で良好な防錆効果が発現されるが、一層好適には30～70：70～30の配合比である。

【0044】本発明の化合物及び／又は組成物は、実施例にその一部を後述するごとく、アルミニウム及び鉄或いはそれらの合金材料に腐食抑制・変色防止・防錆効果を示すだけではなく、銀、銅、亜鉛及びそれらの合金材料にも該効果を示すものであるが故に、その実施の形態としてアルミニウム及び鉄に限定されるものではなく、それら以外の金属ならびに合金に対しても適用可能なものである。

【0045】本発明の化合物及び／又は組成物は、バルク、溶液、ペレット等いずれの形態においても使用でき、溶液とする場合には、水或いは、オイル、アルコール類、グリコール類その他の有機溶媒又は水／有機溶媒の混合溶媒に溶解して、或いはアスファルト、ワックス、ペトロラクタム、樹脂等とともに溶解して用いることができる。これらの溶液中にアルミニウム、銀、銅、亜鉛、鉄等の金属材料を浸漬して使用する他、浸漬及び風乾処理だけでも容易にその効果を発揮する。或いは、さらにそれらの溶液を紙、布、不織布、プラスチック、ガラス、ゼオライト或いはシリカゲル等の有機及び無機の基材、吸着剤等に含浸、塗布、混練して用いることができる。或いは、接着剤中に混合しこれを塗布して用いることも可能である。すなわち、例えば酸洗、研磨、エッチングなどの表面処理剤におけるインヒビター効果、切削油、プレス油等の加工剤或いは作動油等における防錆効果のごとく、腐食抑制・変色防止・防錆効果を第一義的目的とする用途のみではなく、第二義的目的として該効果を期待する用途にも使用できる。

【0046】さらに、本発明の腐食・変色抑制剤は、上記の操作、即ち溶解、含浸、塗布、混練等が容易に行われ、該効果の発現を容易ならしめるよう、界面活性剤、潤滑剤等を添加して使用することができる。

【0047】

【実施例】以下に実施例によって本発明の腐食・変色抑制剤の腐食・変色抑制効果を説明する。

【0048】比較例1

60×60×1mmのアルミニウム板(1050P)の片面を#400のエメリーペーパーで研磨し、20mlのイオン交換水並びにペトリ皿に入れた0.5gの腐食・変色抑制剤組成物の入った2リットルのポリ容器の上部に配置し、密閉後30℃で20時間保持した後、試料

近傍を氷水で冷却しながら30℃で3日間保持し、アルミニウムに対する気化性防錆試験を行った。参照のための防錆剤として、

- (1) 亜硝酸ナトリウム+ヘキサメチレンテトラミン
- (2) 安息香酸+ジシクロヘキシルアミン

を用いた。

【0049】実施例1

比較例1と同じ条件で、下記(3)～(40)の化合物、混合物又は組成物を用いてアルミニウムに対する気化性防錆試験を行った。

- 【0050】(3) グリオキサール、
- 【0051】(4) ビルボアルデヒド、
- 【0052】(5) ジアセチル
- 【0053】(6) 3-メチルー1, 2-シクロペンタンジオン、
- 【0054】(7) 3, 4-ヘキサジオン、
- 【0055】(8) 1, 2-シクロヘキサジオン、
- 【0056】(9) グリオキサール50部にモノ- γ -プロパノールアミン50部を添加してなる混合物、
- 【0057】(10) 3, 4-ヘキサジオン90部にヒドラジン10部を添加してなる混合物、
- 【0058】(11) 1, 2-シクロヘキサジオン50部にジ- γ -プロパノールアミン50部を添加してなる混合物、
- 【0059】(12) 1, 2-シクロヘキサジオン90部にヒドラジン10部を添加してなる混合物、
- 【0060】(13) グリオキサール30部にジエチルジチオカルバメイト70部を混合した組成物、
- 【0061】(14) ジアセチル40部に2-フェニルイミダゾール60部を混合した組成物、
- 【0062】(15) ジアセチル90部にソルビトール10部を混合した組成物、
- 【0063】(16) 3, 4-ヘキサジオン60部に3-メチルー5-ヒドロキシピラゾール40部を混合した組成物、
- 【0064】(17) 1, 2-シクロヘキサジオン60部にベンゾトリアゾール40部を混合した組成物、
- 【0065】(18) グリオキサール60部にモノ- γ -プロパノールアミン40部を添加してなる混合物の80部に3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール20部を混合した組成物、
- 【0066】(19) 5, 6-ウンデカンジオン50部にジ- γ -プロパノールアミン50部を添加してなる混合物の80部に2-メルカプトベンゾチアゾール20部を混合した組成物、
- 【0067】(20) 1, 2-シクロヘキサジオン90部にヒドラジン10部を添加してなる混合物の50部にエチレン尿素50部を混合した組成物、
- 【0068】(21) 2, 3-ペンタンジオン70部にプロパギルアミン30部を添加してなる混合物の80部

に3-(γ -アミノプロピル)ヒダントイン20部を混合した組成物、

【0069】(22) アセチルアセトン50部にジ- n -プロピルアミン50部を添加してなる混合物、

【0070】(23) アセチルアセトン50部にジ- n -ブチルアミン50部を添加してなる混合物、

【0071】(24) アセチルアセトン50部にジ- i -プロパノールアミン50部を添加してなる混合物、

【0072】(25) アセチルアセトン50部にシクロヘキシルアミン50部を添加してなる混合物、

【0073】(26) アセチルアセトン40部にトリエタノールアミン60部を添加してなる混合物、

【0074】(27) 2-アセチルシクロペンタノン40部にジ- n -ヘキシルアミン60部を添加してなる混合物、

【0075】(28) 2-アセチルシクロペンタノン50部にジ- i -プロパノールアミン50部を添加してなる混合物、

【0076】(29) 2-アセチルシクロペンタノン50部にジ- n -ブチルアミン50部を添加してなる混合物、

【0077】(30) 2-アセチルシクロヘキサノン50部にトリエタノールアミン50部を添加してなる混合物、

【0078】(31) α -アセチルー γ -ブチロラクトン90部にジ- n -ブチルアミン10部を添加してなる混合物、

【0079】(32) アセチルアセトン50部にモルホリン50部を添加してなる混合物の50部に3, 5-ジ- γ -ブチルジチオ・チアジアゾール50部を混合した組成物、

【0080】(33) アセチルアセトン60部にジ- n -ブチルアミン40部を添加してなる混合物の70部に o -アニシジン30部を混合した組成物、

【0081】(34) アセチルアセトン30部にベンジルアミン70部を添加してなる混合物の30部に2-メチルベンゾチアゾールの70部を混合した組成物、

【0082】(35) 5, 7-ウンデカンジオン60部にシクロヘキシルアミン40部を添加してなる混合物の70部に2-ベンズオキサゾールチオール30部を混合した組成物、

【0083】(36) α -プロピルカルボニルー γ -ペンチロラクトン50部にトリエタノールアミン50部を添加してなる混合物の70部にジメチルジチオカルバメイト30部を混合した組成物、

【0084】(37) 2-アセチルシクロペンタノン50部にジ- i -プロパノールアミン50部を添加してなる混合物の70部にチオアセトアミド30部を混合した組成物、

【0085】(38) 2-ブチルカルボニルシクロヘキ

サノン 50 部にドデシルアミン 50 部を添加してなる混合物の 20 部に安息香酸ナトリウム 80 部を混合した組成物、

【0086】(39) 2-アセチルシクロヘキサノン 70 部にジエチレントリアミン 30 部を添加してなる混合物の 80 部に 2-メルカプトチアゾリン 20 部を混合した組成物、

【0087】(40) α -アセチル- γ -ブチロラクトン 50 部にジ-n-ブチルアミン 50 部を添加してなる混合物の 70 部に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール 30 部を混合した組成物、

【0088】比較例 1 と実施例 1 の結果を比較して表 1 に示した。比較例の化合物、混合物又は組成物に比べて実施例の化合物、混合物又は組成物は良好な防蝕性を示した。

【0089】比較例 2

225 ml のガラス瓶に 0.5 wt % の腐食・変色抑制剤と Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} イオンを各 100 ppm 含む水溶液 200 g を入れ、 $50 \times 30 \times 2.0$ mm のアルミニウム板 (2024 P) を #400 エメリーペーパーで全面研磨したものを、溶液中に全部浸漬させ、吊り下げて蓋をした。 50°C で 1 週間保持し、アルミニウムに対する全浸漬腐食抑制試験を行った。腐食・変色抑制剤として、前記比較例 1 に記載の (1) 及び (2) を用いた。

【0090】実施例 2

比較例 2 と同じ条件で、上記実施例 1 に記載の化合物、混合物又は組成物の内、(5)、(6)、(8)、(11)、(15) 及び (31) を用いてアルミニウムに対する全浸漬腐食抑制試験を行った。

【0091】比較例 2 と実施例 2 の結果を比較して表 2 に示した。比較例の化合物、混合物又は組成物に比べて実施例の化合物、混合物又は組成物は良好な防蝕性を示した。

【0092】比較例 3

JIS-Z1519 に準じて、腐食・変色抑制剤の量

を、規格通り 0.05 g と倍量の 0.1 g として鉄鋼に対する気化性防錆試験を行った。腐食・変色抑制剤として、前記比較例 1 に記載の (1) 及び (2) を用いた。

【0093】実施例 3

比較例 3 と同じ条件で、上記実施例 1 に記載の (3) ~ (40) の化合物、混合物又は組成物を用いて鉄鋼に対する気化性防錆試験を行った。

【0094】比較例 3 と実施例 3 の結果を比較して、比較例 1 及び実施例 1 の結果を示した表 1 に併記して示した。比較例の化合物、混合物又は組成物に比べて実施例の化合物、混合物又は組成物は良好又は同等の防蝕性を示した。

【0095】比較例 4

腐食・変色抑制剤組成物として、前記比較例 1 に記載の (1) 及び (2) を用いた。5 wt % の腐食・変色抑制剤組成物水溶液に、#400 エメリーペーパーで研磨した 25×25 mm の銀板を 1 分間浸漬し、水洗、乾燥した試料を、JEDA-41 に準拠して硫化水素雰囲気中のデシケータに吊るし、室温で 4 時間保持し、銀に対する浸漬防錆試験を行った。

【0096】実施例 4

比較例 4 と同じ条件で、上記実施例 1 に記載の化合物、混合物又は組成物の内、(8)、(21)、(29) 及び (34) を用いて銀に対する浸漬防錆試験を行った。

【0097】比較例 4 と実施例 4 の結果を比較して表 3 に示した。比較例の化合物、混合物又は組成物に比べて実施例の化合物、混合物又は組成物は良好な防蝕性を示した。

【0098】表 1 ~ 3 の結果に見られるように、本願発明品は従来の腐食・変色抑制剤に対してアルミニウムに対して良好な腐食・変色抑制効果を示すとともに鉄鋼あるいは銀に対しても良好な腐食・変色抑制効果を示した。

【0099】

【表 1】

表1 アルミニウム及び鉄鋼に対する気化性防錆試験結果

○ 良

× 不可

腐食・変色 抑制剤	比較例1 又は 実施例1 の結果	比較例3 又は 実施例3 の結果	腐食・変色 抑制剤	比較例1 又は 実施例1 の結果	比較例3 又は 実施例3 の結果
化合物 又は組成物	Alに 対する 腐食・ 変色抑制 効果	Feに 対する 腐食・ 変色抑制 効果	化合物 又は組成物	Alに 対する 腐食・ 変色抑制 効果	Feに 対する 腐食・ 変色抑制 効果
(1)	×	○	(21)	○	○
(2)	×	○	(22)	○	○
(3)	○	○	(23)	○	○
(4)	○	○	(24)	○	○
(5)	○	○	(25)	○	○
(6)	○	○	(26)	○	○
(7)	○	○	(27)	○	○
(8)	○	○	(28)	○	○
(9)	○	○	(29)	○	○
(10)	○	○	(30)	○	○
(11)	○	○	(31)	○	○
(12)	○	○	(32)	○	○
(13)	○	○	(33)	○	○
(14)	○	○	(34)	○	○
(15)	○	○	(35)	○	○
(16)	○	○	(36)	○	○
(17)	○	○	(37)	○	○
(18)	○	○	(38)	○	○
(19)	○	○	(39)	○	○
(20)	○	○	(40)	○	○

【0100】

【表2】

表2 アルミニウムに対する全浸漬試験結果

	比較例 2		実施例 2					
成分	(1)	(2)	(5)	(6)	(8)	(11)	(15)	(31)
防錆 効果	×	×	○	○	○	○	○	○

○ 良

× 不可

【0101】

40

【表3】

表3 銀に対する浸漬試験結果

	比較例3		実施例3			
成分	(1)	(2)	(8)	(21)	(29)	(34)
防錆 効果	×	×	○	○	○	○

○ 良

× 不可

【発明の効果】本発明によれば、 α -ジカルボニル化合物及び／又は α -又は β -ジカルボニル化合物に、カルボニル化合物の酸性を中和するとともに相乗的腐食・変色抑制効果を発現させるためにアミンを添加してなる混合物を用いることにより、アルミニウムに対して実用上満足されるレベルに顕著な効果を示すとともに、鉄系材料にも満足される腐食・変色抑制効果を有し、且つ、健康上有害なニトロソアミンを生成する可能性のある亜硝酸を全く含まない実用的な腐食・変色抑制剤を提供することが可能となった。

【0102】

フロントページの続き

(72)発明者 祖川 明広
兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社
大和化成研究所内

(72)発明者 小幡 恵吾
兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社
大和化成研究所内